

ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕТОВОГО ТУШЕНИЯ СПОНТАННОГО И СТИМУЛИРОВАННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ РАСТВОРОВ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

К. И. РУДИК, Л. Г. ПИКУЛИК, Л. П. СЕНКЕВИЧ
и А. И. МАКСИМОВ

Институт физики АН БССР, Минск, СССР

Изучается влияние изменения температуры на тушение спонтанных и вынужденных излучений растворов фталимидов интенсивными световыми импульсами. Исследовано изменение степени поляризации в процессе тушения. Установлено роль приближения частоты тушащего излучения к спектру генерации.

В работах [1—6] установлено, что дополнительное облучение растворов рубиновым ОКГ приводит к ослаблению свечения, деформации спектров флуоресценции. Наблюдается также изменение поляризации флуоресценции при световом тушении [7, 8]. Изменение люминесцентных характеристик при световом тушении в парах исследовано в работе [9].

В работе [10] обнаружено возрастание порога накачки у жидкостного ОКГ при его облучении рубиновым лазером. В работах [11, 12] также установлено ухудшение генерационных характеристик растворов при облучении их твердотельными ОКГ.

Настоящая работа посвящена изучению светового тушения спонтанного и стимулированного излучения растворов фталимидов.

Эффективность тушения люминесценции определяется как отношение интенсивности до тушения к интенсивности при тушении ($K=I_0/I_r$). С понижением температуры ход изменения эффективности тушения различен для веществ 4-амино-*N*-метилфталимида (2), 3-амино-*N*-метилфталимида (3) и 3,6-диаминофталимида (1) (рис. 1). Так для соединений (2) и (3) эффективность тушения остается постоянной до некоторых температур. Дальнейшее охлаждение растворов приводит к уменьшению тушения и при температуре -120°C оно не наблюдается. Для соединения (1) световое тушение практически постоянно. Указанные явления можно объяснить на основании температурных смещений спектров флуоресценции этих соединений. Так, для соединения (2) от 20 до -120°C полоса смещается на 1200 см^{-1} (от $19\,400$ до $20\,600\text{ см}^{-1}$), для соединения (3) это смещение составляет 1150 см^{-1} (от $20\,150$ до $21\,300\text{ см}^{-1}$). Спектр флуоресценции соединения (1) не испытывает температурного смещения. Таким образом, уменьшение светового тушения с понижением температуры раствора связано со смещением спектров флуоресценции.

Эффективность тушения различна для различной ориентации электрического вектора возбуждающего и тушащего излучения. Для соединений (2) и (3)

излучение второй гармоники рубинового ОКГ попадает в длинноволновую полосу поглощения, которой отвечает осциллятор с той же ориентацией, что и осциллятор излучения. Эффективность тушения для данных систем будет большей для одинакового направления вектора возбуждающего и тушащего света и меньшей при их перпендикулярной ориентации (рис. 1). Незначительное отличие светового тушения для соединения (1) при различной ориентации возбуждающего и тушащего излучения связано с тем, что излучение второй гармоники рубинового ОКГ лежит в области перекрытия длинноволновой и коротковолновой полос поглощения этого соединения.

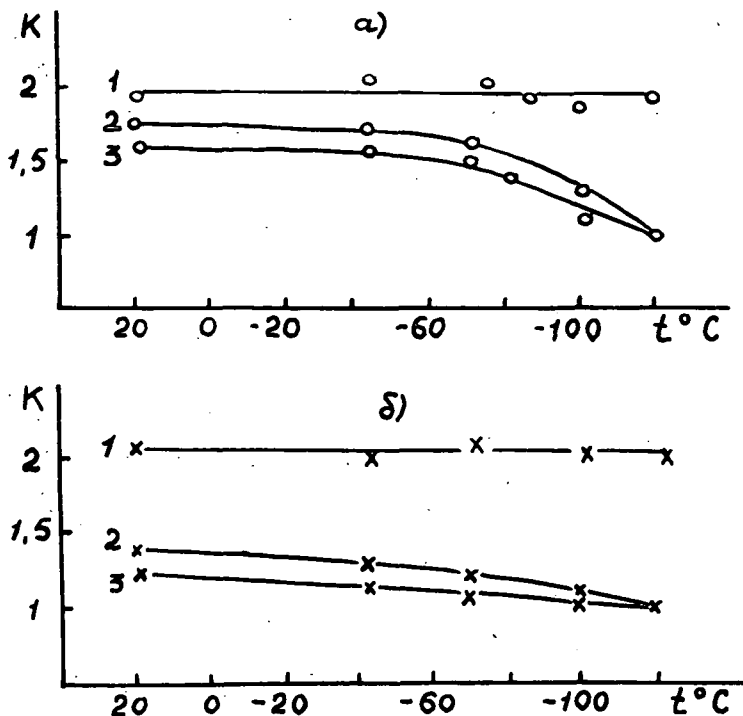


Рис. 1. Температурная зависимость эффективности светового тушения флуоресценции 1— 3,6-диаминофталимид в изопропиловом спирте; 2—4-амино-*N*-метилфталимид в изопропиловом спирте; 3— 3-амино-*N*-метилфталимид в изобутаноле. Электрический вектор излучения U_e и U_g параллельны (а) и взаимно перпендикулярны (б)

Световое тушение должно приводить к уменьшению времени жизни возбужденного состояния τ_{fl} и поэтому изменяется соотношение τ_{fl} и τ_p , что может повлиять на положение спектра флуоресценции.

Для соединения (1) не обнаружено смещение спектра флуоресценции при световом тушении во всем температурном интервале. Для соединения (2) при

определенных температурах наблюдается смещение спектра флуоресценции (рис. 2). Для различной ориентации электрического вектора U_e и U_g величина $\Delta\nu_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ различна, что связано с эффективностью тушения в этих случаях. Для соединения (3) смещение спектров потушенной флуоресценции имеет место только при параллельной ориентации векторов U_e и U_g и составляет примерно

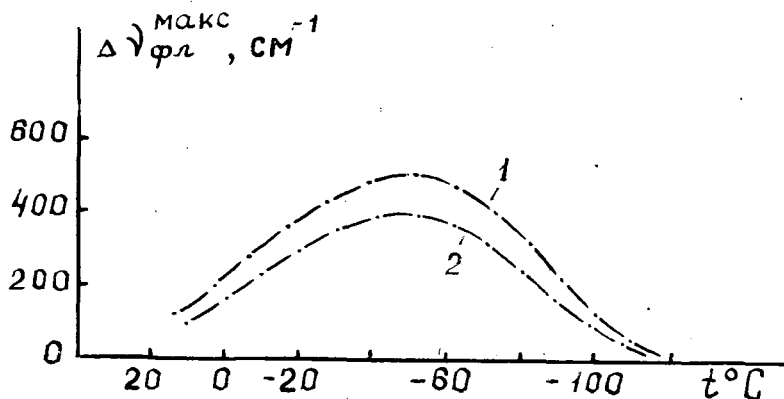


Рис. 2. Зависимость $\Delta\nu_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ от температуры раствора 4-амино-*N*-метилфталимида в изопропиловом спирте: 1— электрические вектора U_e и U_g параллельны; 2— электрические вектора U_e и U_g взаимно перпендикулярны

100 см^{-1} в интервале -40 — -70 °C. Эффективность тушения стимулированного излучения оценивается отношением пороговой плотности энергии накачки при заданном тушении к пороговой плотности энергии в отсутствие тушения. На рис. 3 случай параллельной ориентации электрического вектора возбуждающего

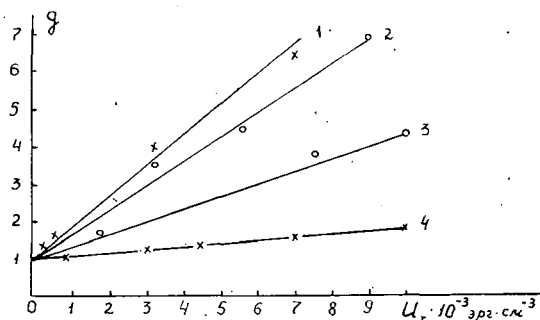


Рис. 3. Зависимость эффективности светового тушения стимулированного излучения от плотности энергии тушащего излучения: 1— 3,6-тетрадиметиламино-*N*-метилфталимид в изобутаноле; 2— родамин Б в этаноле; 3— 3,6-диамино-*N*-метилфталимид в изобутаноле; 4— 3-амино-*N*-метилфталимид в изобутаноле.

и тушащего излучения. Наименьшая эффективность тушения у 3-амино-N-метилфталимида, наибольшая — у 3,6-тетрадиметиламино-N-метилфталимида.

Анализ результатов показывает: по мере приближения частоты тушащего излучения к спектру генерации эффективность тушения возрастает. Для 3,6-диамина-N-метилфталимида имеет место срыв генерации при плотности энергии тушащего излучения $1 \cdot 10^{-4}$ эрг \cdot см $^{-3}$, а для 3,6-тетрадиметиламино-N-метилфталимида — при тушащем излучении $7 \cdot 10^3$ эрг \cdot см $^{-3}$.

В рассматриваемых случаях имеет место дезактивация активных молекул вследствие вынужденных переходов. Различное значение эффективности тушения обусловлено различным значением коэффициента Эйнштейна $B_{21}(\nu_g)$. Экспериментальный материал позволяет рассчитать этот параметр на основании выражения:

$$g = \frac{U_H^T}{U_H} = 1 + \tau B_{21}(\nu_g) U_T$$

где U_H и U_H^T — соответственно пороговые плотности энергии накачки без тушения и при дополнительном облучении, τ — время возбужденного состояния, U_T — плотность энергии тушащего излучения (таблица I.)

Таблица I

Вещество	Растворитель	$B_{21}(\nu_g) \cdot 10^{-5}$ эрг $^{-1}$ см 3 с $^{-1}$
3-амино-N-метилфталимид	Изобутанол	0,1
3,6-диамино-N-метилфталимид	Изобутанол	0,3
3,6-тетрадиметиламино-N-метилфталимид	Изобутанол	2,5
Родамин Б	Этанол	1,9

Наименьшее значение коэффициента B_{21} у 3-амино-N-метилфталимида. В этом случае спектр генерации наиболее удален от частоты тушащего излучения. По мере приближения частоты тушащего излучения к полосе генерации, что наблюдается у остальных соединений, B_{21} возрастает.

На рис. 4 приведена зависимость поляризации лазерного излучения от энергии тушащего света. При параллельной ориентации векторов возбуждающего и тушащего излучения поляризация излучения уменьшается для положительной поляризации и возрастает по абсолютной величине для отрицательной поляризации. Для 3-амино-N-метилфталимида в результате малой эффективности светового тушения поляризация уменьшается незначительно. Указанные изменения анизотропии свечения определяются вероятно тем, что тушащее излучение прежде всего уменьшает число возбужденных центров, которые бы задавали вертикальную составляющую излучения генерации. Относительная доля центров, определяющих горизонтальную составляющую излучения генерации, возрастает, что и определяет рассматриваемые изменения поляризации излучения.

Для взаимно перпендикулярной ориентации электрического вектора возбуждающего и тушащего излучения при увеличении плотности энергии тушащего излучения абсолютное значение степени поляризации возрастает. Обусловлено это вероятно тем, что при дополнительном тушении происходит обеднение возбужденных молекул, которые внесли бы свой вклад в интенсивность горизонтальной составляющей лазерного излучения при положительной степени поляризации и обеднение вертикальной составляющей при отрицательной поляризации.

Для стимулированного излучения селективное обеднение возбужденных молекул вызывает изменение анизотропии коэффициента усиления. Однако, как показывает предварительное рассмотрение, средняя за импульс поляризация излучения не определяется начальным значением коэффициента усиления. В дальнейшем предполагается провести теоретический расчет анизотропии излучения генерации при световом тушении с учетом особенностей процесса генерации.

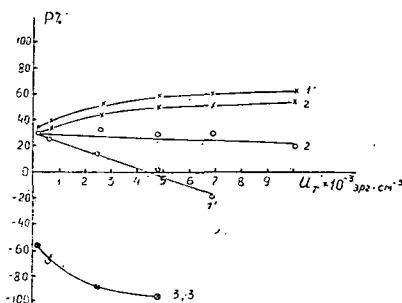


Рис. 4. Зависимость степени поляризации стимулированного излучения от плотности энергии тушащего излучения: 1 — 1' — 3,6-диамино-*N*-метилфталимид в изобутаноле; 2 — 2' — 3-амино-*N*-метилфталимид в изобутаноле; 3 — 3' — 3,6-тетрадиметиламино-*N*-метилфталимид в изобутаноле. 1, 2, 3-электрические векторы U_e и U_g взаимно перпендикулярны 1', 2', 3'-электрические векторы U_e и U_g параллельны.

Литература

- [1] Галанин, М. Д., Б. И. Кирсанов, З. А. Чижилова: Письма в ЖЭТФ 9, 502 (1969).
- [2] Perretti, P., P. Ranson: Compt Rend. 270B, 757 (1970).
- [3] Bradley, D. J., T. Morrow, M. S. Petty: Opt. Commun. 2, 1 (1970).
- [4] Данилов, В. В., Ю. Т. Мазуренко: Изв. АН СССР, сер. физ. 36, 1122 (1972).
- [5] Данилов, В. В., Ю. Т. Мазуренко: Опт. и спектр. 33, 258 (1972).
- [6] Пикулик, Л. Г., К. И. Рудик, Л. П. Сенкевич, М. Я. Костко, А. И. Максимов: ЖПС, 25, 450 (1976).
- [7] Мазуренко, Ю. Т.: Опт. и спектр. 34, 234 (1973).
- [8] Мазуренко, Ю. Т., В. В. Данилов, С. И. Воронцова: Опт. и спектр. 34, 184 (1973).
- [9] Богданов, В. Л.: Канд. диссертация, Ленинград, (1976).
- [10] Мостовников, В. А., А. Н. Рубинов, М. М. Лойко: ЖПС. 9, 776 (1968).
- [11] Peretti, P., P. Ranson: Opt. Commun. 3, 62 (1971).
- [12] Nagata, I., I. Nakaya: J. Phys. D. 6, 1870 (1973).

LIGHT-INDUCED QUENCHING OF THE SPONTANEOUS AND STIMULATED EMISSION OF DYE SOLUTIONS

K. I. Rudik, L. G. Pikulik, L. P. Senkevich, and A. I. Maximov

Temperature-dependence of light-induced quenching of spontaneous and stimulated emission was investigated. Changes in the degree of polarization were studied during quenching. The role played by the difference between quenching and lasing wavelength was explained.